

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 12.04.96.

30 Priorité :

43 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 17.10.97 Bulletin 97/42.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : L'AIR LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME
POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES
PROCÉDÉS GEORGES CLAUDE — FR et
DUBREUIL CLAUDE — FR.

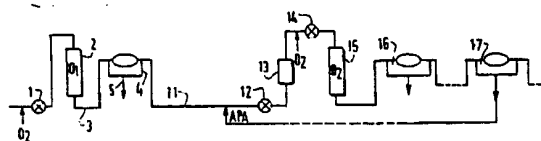
72 Inventeur(s) : LARNICOL PIERRE, LEDON HENRY,
MUGUET MICHEL et RABILIER JEAN MARC.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire :

54 PROCÉDÉ DE DÉLIGNIFICATION À L'OXYGÈNE D'UNE PÂTE À PAPIER.

57 Procédé de délignification à l'oxygène d'une pâte à papier dans lequel on réalise un prétraitement d'activation avec un peroxyacide tel que l'acide peracétique avant la délignification oxygène ou entre deux stades de délignification oxygène. On obtient une délignification de l'ordre de 70 à 75% comparé à environ 50% avec le procédé de délignification oxygène avec les prétraitements usuels.



**"PROCEDE DE DELIGNIFICATION A L'OXYGENE
D'UNE PATE A PAPIER"**

5 La présente invention concerne un procédé de
délignification à l'oxygène d'une pâte à papier contenant
de la cellulose, dans lequel on forme une pâte à papier
contenant de la cellulose, puis on injecte en une ou
plusieurs étapes de l'oxygène dans ladite pâte de manière à
10 réduire le taux de lignine avant blanchiment de ladite
pâte, procédé comportant au moins une étape de
prétraitement avant l'une au moins des étapes d'injection
de l'oxygène dans la pâte.

Récemment, les effluents provenant de l'industrie
15 papetière sont devenus l'objet de préoccupations
environnementales. Des études ont en effet montré que des
composés organochlorés engendrés durant le premier stade de
délignification au chlore (symbole C) et extraits lors de
l'extraction alcaline (symbole E), c'est-à-dire au cours de
20 la séquence C-E, s'accumulaient dans le milieu récepteur.

Il est également connu que les taux d'organochlorés
(symbolisés par AOX et TOCF c'est-à-dire Adsorbable Organic
Halide et Total Organic Chlorine respectivement) étaient
linéairement proportionnels à la consommation de chlore
25 élémentaire, qui elle-même dépend de l'indice Kappa,
représentant le taux de lignine contenu dans la pâte non
blanchie.

Une réduction importante des émissions de produits
organochlorés a été apportée par l'utilisation de la
30 délignification à l'oxygène, qui a permis de produire des
pâtes possédant des indices Kappa plus bas. Ces pâtes
peuvent alors être blanchies avec un indice de chlore

multiple plus faible ou bien avec une substitution partielle du chlore par le dioxyde de chlore, générant de moins grandes quantités de produits organochlorés. La délignification à l'oxygène permet de réduire l'indice Kappa d'une pâte chimique de plus de 50 % par rapport à l'indice initial de la pâte écrue. Cependant, ce taux de délignification ne peut excéder 50 % sans causer une dégradation importante de la cellulose qui se manifeste par une réduction des propriétés mécaniques de la pâte. Cette dégradation est exprimée en perte de viscosité de la pâte.

Il est également connu d'ajouter du sel de magnésium dans la pâte afin de protéger la cellulose contre cette dégradation, mais malgré cette addition il n'est pas possible d'aller au-delà de 45 à 50 % de délignification de la pâte sans dégrader substantiellement la cellulose.

Afin de pallier cet inconvénient, il est nécessaire d'activer la lignine résiduelle afin de rendre la délignification à l'oxygène, d'une part plus performante, et d'autre part plus sélective. Dans ce but, plusieurs procédés ont déjà été proposés :

Il est en effet connu d'utiliser le dioxyde d'azote (NO₂) pour modifier la lignine résiduelle afin de la rendre plus réactive lors d'un stade de délignification à l'oxygène. Lorsque des pâtes kraft sont traitées avec du dioxyde d'azote, comme décrit par exemple dans l'article intitulé "Pretreatment of Kraft Pulp with Nitrogen Dioxide before Oxygen Bleaching" de K. ABRAMHSSON, L. LOWENDAHL et O. SAMUELSON, SVENSK PAPPERSTIDN. 84 (18) : R152, R158 (1981) ou avec du nitrite de sodium comme décrit par exemple dans l'article intitulé "Chlorination Stage Elimination by Using Nitrosation Pretreatment before Oxygen Delignification, Oxygen Reinforced Extraction" de P.W.-C KU, J.S. HSIEH, D. JAYAWANT et L.L HOULE, TAPPI Journal, 75 (10) : 146-151 (1992), la délignification à l'oxygène réduit leur indice Kappa de plus de 50 % sans altérer les indices de viscosité ainsi que les propriétés physiques des pâtes. Par exemple une pâte kraft de résineux d'indice

Kappa initial de 30 peut être délignifiée à un indice Kappa de 8 à 10 sans perte significative de viscosité de la pâte. Ceci correspond à environ 65 % à 73 % de délignification. Toutefois, ce procédé, outre son coût, est susceptible d'engendrer des oxydes d'azote NO_x lors du recyclage des effluents à la chaudière. Pour remédier à ce problème, d'autres traitements ont été décrits plus récemment : Le plus efficace de ces traitements consiste en l'utilisation d'un stade de chloration précédant un stade oxygène (procédé xO) ou entre les deux stades de délignification à l'oxygène (procédé OxO). Il est connu des différents articles suivants :

D. Lachenal et C. De Choudens, "High Efficiency Oxygen and Peroxide Delignification", Cell. Chem. tech. 20 (5) : 553-557 (1986),

D. Lachenal, C. De Choudens, L. Bouson et R. Lachapelle, "Full Bleaching of Chemical Pulp with Low Charges of Chlorine", Paperi ja Puu 70 (7) : 616-619 (1988),

D. Lachenal et M. Muguet, "Reducing TOCl with the OxO Process", Pulp and Paper Can. 92 (12) : T297-T301 (1991),

D. Lachenal, L. Bourson, M. Muguet et A. Chauvet, "Lignin activation Improves Oxygen and Peroxide Delignification", Cell. Chem. Tech. 24 (5) : 593-601 (1990), D. Lachenal, C. De Choudens, L. Boursin, et R. Lachapelle, 1987 «International Oxygen Delignification Conference», San Diego; Proceeding, 69,

d'utiliser du chlore (Cl_2) ou du dioxyde de chlore (ClO_2) ou un mélange de ces deux réactifs pour augmenter la délignification à l'oxygène, avec des résultats comparables au dioxyde d'azote. Une hypothèse pour expliquer la grande sélectivité de ce procédé est l'introduction de groupements phénoliques dans la lignine résiduelle. Toutefois l'introduction d'ion chlorure (Cl^-) dans les effluents du stade oxygène, interdit leur traitement dans une chaudière à une étape ultérieure compte tenu des problèmes de corrosion des matériaux qu'ils engendrent. Ceci représente

un inconvénient majeur pour atteindre les faibles niveaux de pollution qu'imposent les nouvelles réglementations dans différents pays. De plus, ce procédé, utilisant du chlore, du dioxyde de chlore ou un mélange de ces deux produits, est incompatible lorsque l'usine de fabrication de pâte à papier souhaite produire de la pâte dite TCF (« Total Chlorine Free » ou encore pâte sans utilisation de chlore élémentaire).

Il est également connu de l'article intitulé "Hydrogen-peroxide-reinforced oxygen delignification of Southern pine kraft pulp and short sequence bleaching", de V.R. Parthasarathy, R. Klein, VSM Sundaram, H. Jameel et J.S Gratzl, publié dans TAPPI Journal 177-187 en 1990, d'utiliser le peroxyde d'hydrogène comme activateur d'un stade d'oxygène. Le peroxyde d'hydrogène a un effet additif à celui de l'oxygène: l'introduction d'une faible charge de peroxyde d'hydrogène (0.2 à 0.5 %) dans un stade de délignification à l'oxygène, séquence Op, permet d'obtenir des pâtes ayant des indices Kappa plus faibles et des viscosités plus élevées d'environ 1,5 centipoise. Il est également décrit dans ledit article que par l'utilisation d'un procédé du type Op-Op, il est possible d'obtenir 73 % de délignification contre seulement 61 % pour un procédé comportant deux stades oxygène consécutifs (séquence O-O). A indice Kappa comparable, les pâtes produites selon le procédé Op-Op présentent des viscosités supérieures et de meilleures propriétés physiques.

Il est connu également de l'article "dimethyldioxirane (T), a Selective Bleaching Agent for Chemical Pulps, dimethyldioxirane used as the interstage treatment in an OTO sequence", de K. Hutn et C.-L. . Lee, Journal of Pulp and Paper Science, 21 (8) : J263-J267 (1995) d'utiliser le diméthyldioxirane comme source d'oxygène actif. Le diméthyldioxirane (T) a été testé comme prétraitement entre deux stades de délignification à l'oxygène (OTO), les résultats obtenus montrent que le diméthyldioxirane est aussi efficace que le dioxyde de chlore en terme de

réduction de l'indice Kappa et de conservation de la viscosité. Par contre le diméthyldioxirane permet d'obtenir des pâtes ayant des blancheurs supérieures. Toutefois ce procédé quoique attractif a l'inconvénient majeur d'utiliser le diméthyldioxirane réactif difficile et dangereux à produire sur site, car nécessitant de l'acétone et de l'acide permonosulfurique ou l'un de ces sels. Ce procédé est donc difficilement utilisable sur le plan industriel.

10 Il est connu également de G. Fossum et A. Marklund, TAPPI Journal, 71 (11) : 79 (1988) d'utiliser un prétraitement avec le peroxyde d'hydrogène en milieu acide qui s'est avéré plus efficace qu'un traitement au peroxyde d'hydrogène en milieu neutre. Une des explications pourrait être la formation "in situ" de faibles quantités d'acide permonosulfurique en milieu acide.

15 Il est également connu de l'article "Treatment of Softwood Kraft Pulps with Peroxymonosulfate Prior to Oxygen Delignification", E.L. Springer et J.D. McSweeney, 1992 International Pulp Bleaching Conference Proceeding, TAPPI PRESS, Boston, 537-545, qu'un traitement de pâte kraft de résineux à l'aide de l'acide de Caro réalisé avant un stade de délignification à l'oxygène était aussi efficace qu'un prétraitement au chlore, à la condition toutefois d'éliminer les métaux de transition présents dans la pâte par un traitement approprié. Cependant, l'inconvénient d'un tel procédé est d'utiliser de grandes quantités d'agents chélatants ainsi que de grandes quantités d'acide de Caro pour obtenir les mêmes performances qu'un traitement au chlore.

20 25 30 Il est connu également des articles intitulés "Improved Oxygen Delignification with Peroxyacid Treatment" K.G. McGrouther et R.W. Allison, Appita 47 (3), 238-242 (1994), "Improved Oxygen Delignification with Interstage Peroxymonosulfuric Acid Treatment. Part 2. Effects of hydrogen Peroxide" R.W. Allison, K. McGrouther, D. Lachenal, C. De Choudens et R. Angelier, 1994

International Pulp Bleaching Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Sans Diego, 521-529, "Improved Oxygen Delignification with Interstage Peroxymonosulfuric Acid treatment" R.W. Allison et K. McGrouther, Tappi Journal, 78
5 (10) : 134-142 (1995), d'utiliser l'acide de Caro afin d'activer un second stade de délignification à l'oxygène (séquence OxO) ou x représente le traitement à l'acide de Caro. Ainsi le traitement d'une pâte kraft de résineux avec 0,6 % à 2,5 % en volume d'acide permonosulfurique permet
10 d'améliorer sensiblement la délignification et la sélectivité, à condition d'éliminer là encore les métaux de transition. Il est également décrit dans lesdits articles qu'un prétraitement au dioxyde de chlore restait plus efficace en terme de délignification et de conservation de
15 la viscosité.

Il est connu de l'article intitulé "Totally Chlorine-Free Bleaching of Kraft Pulps from Australian Eucalypt Woods", P.J. Nelson, C.W.J. Chin, S.G. Grover et H. Ryyänän, 8th, IPWCP, Helsinki, p. 331-336 (1995) de
20 réaliser un traitement enzymatique avec de la xylanase comme traitement intermédiaire, qui s'avère comme un moyen efficace de réduire l'indice Kappa de pâte d'eucalyptus à une valeur inférieure à celle obtenue par deux stades oxygène consécutifs. On observe une amélioration de l'ordre
25 de 15 % par incorporation d'un traitement enzymatique entre les deux stades oxygène. Toutefois la réduction de l'indice Kappa n'excède pas 56 %. De plus on observe une perte de rendement en bois supérieure avec un traitement enzymatique.

30 Par ailleurs, l'utilisation de réactifs chlorés, Cl_2 , ClO_2 génère des composés organochlorés toxiques pour l'environnement ce qui empêche le recyclage des effluents à la chaudière et est incompatible avec la production de pâte dite TCF.

35 Les procédés utilisant des agents oxydants non chlorés présentent également des inconvénients parmi lesquels on peut citer :

- manque d'efficacité pour le procédé au peroxyde d'hydrogène,

- nécessité de prétraiter la pâte par un agent chélatant ou un traitement acide pour le procédé à l'acide

5 de Caro,

- nécessité d'utiliser des charges en réactif importantes pour le procédé au diméthyldioxirane et acide de Caro (H_2SO_5),

10 - coût d'investissement élevé et risque de sécurité augmenté pour le procédé au diméthyldioxirane car génération des peroxydes d'acétone.

Quant au procédé enzymatique, le pourcentage de délignification obtenu reste encore relativement faible comparativement aux procédés utilisant des réactifs oxydants. De plus les pertes en rendement observées rendent
15 ce procédé incompatible avec les exigences économiques d'une usine de pâte à papier.

Tous ces procédés présentent un certain nombre d'inconvénients.

20 Il est également connu de l'article de Li et al intitulé "Activation of a two-stage oxygen delignification" 8th ISWPC, Helsinki June 6-9, 1995, p. 337-342 de traiter la pâte à papier avec de l'acide peracétique à l'équilibre obtenu par réaction du peroxyde d'hydrogène en solution
25 aqueuse avec l'acide acétique dans un rapport acide acétique: H_2O_2 = 1,7 entre les deux stades de délignification à l'oxygène. Ce traitement à l'acide peracétique à l'équilibre est nécessairement précédé d'un prétraitement visant à éliminer les ions métalliques
30 contenus dans la pâte, prétraitement consistant en une étape de chélation visant à solubiliser les ions métalliques, suivie d'un lavage qui permet de les extraire de la pâte. Ce prétraitement est indispensable pour éviter les effets néfastes des métaux sur les propriétés physiques de la pâte
35 lors du stade à l'acide peracétique. Après prétraitement à l'acide peracétique, la pâte est lavée avant le deuxième stade de délignification à l'oxygène.

Un tel procédé présente cependant un certain nombre d'inconvénients, dont notamment une charge en acide peracétique élevée, des temps de rétention supérieurs à une heure et la présence outre cette étape de traitement à l'acide peracétique, d'un prétraitement de chélation et de lavage et d'un post traitement de lavage.

L'invention permet d'éviter les inconvénients des procédés de prétraitement de l'art antérieur. Le procédé selon l'invention est caractérisé en ce que ladite étape de prétraitement consiste à traiter ladite pâte ou au moins une partie de celle-ci, avec une solution aqueuse d'un peroxyacide organique sans étape de chélation préalable, puis à procéder ensuite à l'injection d'oxygène.

Le traitement par un peroxyacide organique selon l'invention peut être appliqué avant un stade oxygène ou bien entre deux stades oxygène selon les séquences xO ou OxO ou xOxO, etc. De manière préférentielle, le peroxyacide est appliqué selon la séquence OxO. Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, la Demanderesse pense que lorsqu'on réalise deux stades successifs de délignification à l'oxygène, le second stade est bien moins efficace que le premier du fait de la forte diminution des groupements phénoliques de la lignine résiduelle de la pâte après le premier traitement oxygène. Selon l'invention, l'utilisation d'un peroxyacide permettrait de réactiver la lignine résiduelle par l'introduction de nouveaux groupements phénoliques. Un prétraitement à l'acide peracétique, réactif hydroxylant, permettrait de réintroduire de tels groupements sur la lignine résiduelle la rendant ainsi plus réactive vis-à-vis d'un second stade de délignification à l'oxygène.

De préférence, la quantité d'oxygène injectée dans le premier et deuxième stades entre lesquels l'injection d'acide peracétique a lieu, sera sensiblement égale. Cependant, on peut privilégier l'injection d'oxygène dans le premier stade avec une injection un peu moins importante d'oxygène dans le deuxième stade ou vice-versa.

Le peroxyacide organique est choisi parmi l'acide peracétiqu , l'acide performique, l'acide perpropionique, l'acide monoperoxysuccinique, l'acide perbenzoïque et/ou l'acide monoperoxyphthalique.

5 Le peroxyacide organique sera de préférence de l'acide peracétique distillé (obtenu par distillation azéotropique) en solution dans l'eau ou bien de l'acide peracétique à l'équilibre, c'est-à-dire un mélange d'acide peracétique, d'acide acétique et de peroxyde d'hydrogène qui peut
10 contenir également un acide fort tel que l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide nitrique, l'acide méthane sulfonique utilisé comme catalyseur de la réaction:

$$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$$
, avec une quantité d'acide fort $\leq 3\%$ et de préférence $\leq 1\%$ en poids. Lorsqu'on
15 utilise de l'acide peracétique à l'équilibre, il est nécessaire d'utiliser un ou plusieurs agents ancillaires de protection de viscosité de la pâte tels que définis ci-après. Par contre, lorsqu'on utilise de l'acide peracétique obtenu par distillation, il n'est pas nécessaire d'utiliser
20 de tels agents ancillaires de protection de viscosité, bien que cela soit préférable. Comme agents ancillaires de protection de viscosité, on utilisera de préférence les acides minéraux du phosphore et leurs sels, en particulier leurs sels de métaux alcalins, du type acide
25 pyrophosphorique, pyrophosphate de sodium, potassium, etc..., ainsi que les sels d'ammonium. Les sels de magnésium, en particulier le sulfate de magnésium heptahydrate peuvent être utilisés avantageusement comme agents ancillaires de protection de viscosité. Les mélanges
30 de ces différents produits peuvent également être utilisés.

Le traitement selon l'invention s'applique à toutes les pâtes cellulosiques (contenant de la lignine) pour lesquelles on peut réaliser un traitement de délignification à l'oxygène.

35 Le prétraitement à l'acide peracétique est préférentiellement appliqué sur une pâte délignifiée et

lavée selon la séquence O-w-x où O représente une étape de délignification à l'oxygène, w représente une étape de lavage et x le traitement à l'acide peracétique. Il n'y a donc pas d'étape de chélation de la pâte avant le
5 traitement à l'acide peracétique. La seconde étape de traitement à l'oxygène est ensuite réalisée préférentiellement, directement après injection de l'acide peracétique, sans lavage entre les deux.

Selon une variante de l'invention, on peut ajouter un
10 ou plusieurs agents ancillaires de protection de viscosité ou bien un ou plusieurs protecteur(s) de cellulose au plus tard lors de l'injection de l'acide peracétique dans la pâte. De même le prétraitement à l'acide peracétique peut être réalisé sous pression d'air, d'oxygène ou de tout
15 autre gaz contenant de l'oxygène ou un produit équivalent.

Le procédé Oxo selon l'invention qui permet d'obtenir plus d'environ 70% de délignification d'une pâte cellulosique est intégrable de façon très simple dans un schéma industriel. Il comporte de manière préférentielle
20 les étapes suivantes :

a) premier stade 01 de délignification à l'oxygène:

l'oxygène est injecté à une pression de 1 à 10 bar, de préférence 2 à 5 bar, dans la pâte, portée à une température comprise entre 70°C et 120°C de préférence
25 entre 80 °C et 100°C. Le pH de la pâte est de préférence compris entre 11 et 12, le temps de rétention (temps d'injection de l'oxygène) compris entre 30 et 180 mn, de préférence aux environs de 60 minutes. A la fin de cette étape on pratique un lavage de la pâte, ce qui amène le pH
30 de celle-ci entre 8 et 11 environ, plus particulièrement entre 9 et 10. Egalement, il est possible de ne pas pratiquer cette étape de lavage après le stade 01. Dans ce cas, le pH reste de préférence compris entre 10,5 et 11,5.

b) ce premier stade se poursuit par une injection
35 d'acide peracétique à l'équilibre ou obtenu par distillation azéotropique, avec incorporation d'agents ancillaires de viscosité de la pâte, comme définis ci-

avant, si nécessaire ou approprié, dans les conditions préférentielles suivantes : la charge en acide peracétique est de 1 à 10 Kg par tonne de pâte à papier, exprimée en matière sèche, un pH initial de la pâte entre 5 et 9 et de préférence entre 7 et 8,5 environ. L'ajout de la quantité suffisante d'acide peracétique à la pâte ayant un pH après lavage compris entre environ 8 et 11, de préférence entre 9 et 10 permet en général d'atteindre directement un pH adéquat pour ce traitement à l'acide peracétique, c'est-à-dire un pH compris entre 5 et 9. Pour les pâtes non lavées après le stade 01, il est généralement possible d'atteindre également directement un pH adéquat (entre 5 et 9) par adjonction de l'acide peracétique (ou un autre peroxyacide adéquat). Si l'on veut de préférence avoir un pH compris entre 7 et 8,5, il faut en général rajouter un produit alcalin afin d'ajuster le pH à la valeur voulue: la soude ou tout autre produit de ce type est adapté. La température de ce traitement est de préférence comprise entre 50°C et 140°C et plus préférentiellement entre 60°C et 110°C, le temps de traitement est de préférence compris entre 1 à 60 mn, de préférence moins de 30 mn et plus préférentiellement 15 mn au plus. On ajoute un ou des agents ancillaires de protection de viscosité si nécessaires (en général nécessaire avec l'acide peracétique à l'équilibre ou les produits similaires -en général pas nécessaire mais préférable avec l'acide peracétique obtenu par distillation azéotropique), par exemple 0,5% en poids de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ et/ou une quantité similaire d'un produit phosphorique tel que défini ci-avant.

c) Après le stade b d'injection d'acide peracétique, sans lavage, de préférence, le second stade 02 de délignification oxygène est pratiqué, dans des conditions similaires à celles décrites pour le stade a, le pH pouvant être légèrement inférieur à 12, mais de préférence compris entre 11 et 12. Pour cela, on rajoute, à la fin de l'étape b et avant injection d'oxygène, un agent alcalin tel que de

la soude en quantité suffisante pour ramener le pH de la pâte à une valeur comprise de préférence entre 11 et 12.

Ainsi, selon l'invention, de manière inattendue, on peut non seulement éviter la chélation avant l'injection d'acide peracétique et ne pas laver la pâte après prétraitement à l'acide peracétique et avant l'injection d'oxygène, mais également réaliser ce traitement à l'acide peracétique à un pH voisin du pH neutre de préférence légèrement alcalin (entre 5 et 8,5).

Selon un autre variante de l'invention, l'acide peracétique utilisé consiste en de l'acide peracétique obtenu par distillation azéotropique, contenant de 5% en poids à 55% en poids d'acide peracétique.

Selon encore un autre variante de l'invention, l'acide peracétique utilisé consiste en une solution équilibrée contenant de 10% à 40% en poids d'acide peracétique, et de 1% à 25% en poids de peroxyde d'hydrogène, l'acide peracétique ayant un rôle de prétraitement de la pâte avant le stade suivant de délignification à l'oxygène au cours duquel le peroxyde d'hydrogène a un effet de blanchiment sur la pâte.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples de réalisation suivants, donnés à titre non limitatif conjointement avec les figures qui représentent:

La figure 1, une illustration du procédé $O_1WQW(xO_2)W$,
La figure 2, une illustration du procédé $O_1W(xO_2)W$ selon l'invention,

La figure 3 illustre une variante de la figure 2.

Sur la figure 1 est schématisée une séquence $O_1WQW(xO_2)W$, dans laquelle la pâte subit une séquence de chélation Q selon l'art antérieur (bien que la séquence complète ne fasse pas partie de l'art antérieur). On injecte de l'oxygène au point 1 du circuit de traitement d'une pâte à papier contenant de la lignine, et non encore délignifiée. Le réacteur 2 permet cette première étape O_1 de délignification à l'oxygène de la pâte qui est extraite ensuite dans la canalisation 3 et envoyée dans un laveur

(w) 4 duquel on récupère l'effluent de lavage 5 (qu'en général on élimine). La pâte ainsi lavée est envoyée dans la canalisation 6. Elle est ensuite chélatée par injection de l'agent chélatant 7 qui réagit avec la pâte dans le réacteur 8. La pâte récupérée dans la canalisation 9 est ensuite lavée dans le laveur 10, envoyée dans la canalisation 11 vers l'injection d'acide peracétique dans le mélangeur 12 par réaction avec la pâte dans le « prétube » 13. La seconde étape de délignification oxygène a lieu immédiatement par injection d'oxygène dans le mélangeur 14, par réaction de délignification dans le réacteur 15 puis lavage dans le laveur 16. Dans cette séquence, il n'y a pas de lavage entre l'injection d'acide peracétique et la seconde étape de délignification à l'oxygène.

Sur la figure 2 est schématisée une séquence $O_1W(xO_2)W$ ne comportant pas, selon l'invention d'étape de chélation. Sur cette figure, les mêmes éléments que ceux de la figure 1 portent les mêmes références. Après lavage dans le laveur 4, l'acide peracétique est injecté via le mélangeur 12 et réagit avec la pâte dans le prétube 13. Cette étape est suivie directement par l'injection d'oxygène dans le mélangeur 14 et la délignification à l'oxygène O_2 dans le réacteur 15. Ainsi le procédé selon l'invention permet de supprimer la chélation et le lavage qui doit s'ensuivre, ce qui non seulement simplifie le procédé mais réduit considérablement les investissements.

La figure 3 représente une variante de la figure 2, sur laquelle les mêmes éléments portent les mêmes références. Dans un stade, en général de lavage, ultérieur de la pâte (par exemple après une étape de blanchiment de la pâte à l'acide peracétique) les effluents de lavage contenant de l'acide peracétique, généralement dilué à plus de 0,1% en poids, sont récupérés pour être réinjectés en 11 au niveau du mélangeur 12. Si la quantité d'acide peracétique provenant de ces effluents n'est pas nécessaire, on peut leur rajouter de l'acide peracétique

(pur ou dilué) en quantité suffisante pour obtenir la quantité désirée par tonne de pâte, selon l'invention. Bien entendu, on peut ne recycler qu'une partie de ces effluents, les concentrer si nécessaire ou leur faire subir tout traitement adéquat, préalablement à leur injection dans la pâte.

Exemple 1:

Cet exemple permet de montrer, par comparaison, l'intérêt de ne pas prévoir le stade de chélation avant traitement à l'acide peracétique, selon l'invention.

Le tableau ci-dessous résume les résultats que nous avons obtenus :

	OwQwxw	Ow - wxw
Blancheur (% iso)	49.7	49.0
Indice kappa	9.1	9.1
Viscosité (dm³/kg)	874	843

Q : 0.2 % DTPA ; pH initial 6 ; 10 % consistance ; 70° C ; 60 mn.

x : 1 % APAd ; 0.5 % MgSO₄, 7H₂O ; pH initial 5 ; 10 % consistance ; 70° C ; 60 mn.

On observe sans chélation (colonne de droite) le même degré de délignification, la même blancheur et une viscosité du même ordre de grandeur.

Exemple 2 :

Cet exemple compare les effets de l'acide peracétique dilué et de l'acide peracétique à l'équilibre.

Les conditions opératoires sont les suivantes:

Paa: 1 % APA ; 10 % consistance ; pH initial 5,3 ; 80° C.

O₂ : 2 % NaOH ; 0.5 % MgSO₄, 7H₂O ; 2.5 bars O₂ ; 10 % consistance ; pH initial 11.7 à 12.1 ; 90° C ; 60 mn.

w : lavage à l'eau déionisée par dilution à 3 % de consistance puis concentration à 35-40 % de consistance correspondant à ~ 95 % d'efficacité.

Conditions particulières du stade Paa :

5

Essai	APAd	APAd ⁺	APAE	APAE ⁺
APAd (%)	1.0	1.0	-	-
APAE (%)	-	-	1.0	1.0
H2O2 (%)	0.06	0.10	0.98	0.96
NaOH (%)	-	0.18	0.93	1.07
Na2H2P2O7 (%)	-	0.5	-	0.5
Temps (mn)	90	90	90	90
pH initial	5.3	5.4	5.3	5.4

APAd : Acide peracétique distillé ; APAd⁺ : Acide peracétique distillé et contenant un agent ancillaire de protection de viscosité.

10 APAE : Acide peracétique équilibré ; APAE⁺ : Acide peracétique équilibré et contenant un agent ancillaire de protection de viscosité.

Composition des solutions d'APA

	APAE	APAd
APA (%)	6.2	34.0
H2O2 (%)	6.0	0.2
AcOH (%)	12.0	3.5
OAT (%)	4.1	7.2

15 AcOH : Acide acétique
OAT : Oxygène actif total

Les résultats après le second stade de délignification à l'oxygène sont les suivants :

Séquence	01w02w	01wPaaw02w			
Essai	-	APAd	APAd ⁺	APAE	APA ⁺
pH initial	12.2	11.7	12.1	11.7	12.0
Blancheur (% iso)	45.2	51.5	56.1	56.8	57.0
Indice Kappa	8.2	5.7	5.0	5.4	4.7
Viscosité (dm ³ /kg)	826	834	863	759	832
Délignification (%)	61.0	72.9	76.2	74.3	77.6
Perte de viscosité (%)	8.3	7.4	4.2	15.8	7.7

Caractéristiques de la pâte après 01w :

Blancheur : 40.3 % iso

5 Indice Kappa : 10.5

Viscosité : 901 dm³/kg

Les essais ci-dessus montrent que:

10 On ne perd quasiment pas de viscosité après le second stade 02, malgré un taux total de délignification supérieur à 70 %.

- La plus faible chute de viscosité est obtenue avec l'APAd⁺. L'ordre de sélectivité est le suivant :

APAd⁺ > APAd ≈ APAe⁺ > APAe

15 - Le plus fort taux de délignification est observé pour l'APAE⁺. Les APA sont classés par pouvoir délignifiant croissant :

APAE⁺ > APAd⁺ > APAe > APAd

20 Toutefois l'APAE bénéficie d'un pouvoir oxydant plus élevé que l'APAd compte tenu de son oxygène actif total supérieur. En effet pour une charge en APA de 1 %, l'OAT est respectivement de 0.67 et 0.21 % pour l'APA équilibré et l'APA distillé.

25 - Etant donné ce dernier point, les blancheurs les plus élevées sont observées pour l'APAE.

$$\text{APAe}^+ \approx \text{APAe}^+ > \text{APAd}$$

Exemple 3 :

Cet exemple permet de comparer une pâte chélatée et une pâte non chélatée et quels sont les effets du pH.

5 On fait subir à des échantillons d'une même pâte, dans le premier cas un traitement de chélation puis lavage après délignification oxygène et lavage et avant traitement à l'acide peracétique et dans le second cas le même traitement mais sans chélation et lavage. Les résultats
10 obtenus sont les suivants :

1. SEQUENCE OlwQwPaaw (Pâte chélatée)

Conditions opératoires :

Q : 0.2 % DTPA (en 100 %) ; pH6 ; 10 %
consistance ; 70° C ; 60 mn.
15 Paa : 1 % acide peracétique distillé (APAd) (en 100 %) ; 0.5 % MgSO₄, 7H₂O ; pH 3 à 6 ; 10 % consistance ; 70 °C ; 70° C ; 60 mn.
w : lavage à l'eau déionisée par dilution à 3 %
de consistance puis concentration de la
20 pâte à 35-40 % de consistance correspondant à ~ 95 % d'efficacité.

On fait varier le pH des différents échantillons tous préalablement traités selon la même séquence Olw, c'est-à-dire
25 délignification à l'oxygène, puis lavage à l'eau.

Résultats obtenus :

<i>pH initial</i>	5.0	7.0	8.0	9.0
Blancheur (% iso)	48.9	50.1	52.4	52.9
Indice Kappa	7.7	7.7	7.6	7.9
Viscosité (dm ³ /kg)	875	871	889	891
Délignification (%) (avant le 2ème stade oxygène)	63.3	63.3	63.8	62.4

Caractéristiques de la pâte après Olw (le traitement Olw est réalisé dans tous les exemples de la manière décrite ci-avant):

Blancheur : 41.1 % iso
Indice Kappa : 10.5
Viscosité : 915 dm³/kg

10 Dans ces conditions opératoires, le meilleur compromis en terme de blancheur, délignification et viscosité est obtenu pour le pH 8.

Outre de meilleurs résultats, il y a un autre avantage à réaliser le stade x à un pH légèrement alcalin. En 15 réalisant le stade x à un pH > à 7, on minimise ainsi les sauts de pH lors du passage de O₁ à x et x à O₂.

Ceci implique :

- un meilleur profil du pH,
- moindre utilisation d'acide ou de soude pour ajuster 20 le pH,
- des effluents de même nature (en terme de pH).

Exemple 4 :

Cet exemple permet de déterminer l'effet de la charge en acide peracétique, à différentes températures.

25 Etude de la séquence OlwPaaw

Etude à température d 70° C

Conditions opératoires :

Paa: 0.3 - 0.6 et 1.0 % APAd ; pH initial 5.5 ; 10 % consistance ; 70° C ; 60 mn.

w : lavage à l'eau déionisée par dilution à 3 % de consistance puis concentration à 35-40 % de consistance correspondant à ~ 95 % d'efficacité.

Résultats :

Charge en APAd (%)	0.3	0.6	1.0
Blancheur (% iso)	45.7	47.7	49.1
Indice Kappa	9.3	8.6	7.8
Viscosité (dm ³ /kg)	886	881	878
Délignification (%) avant le second stade oxygène O ₂	55.7 %	59.0 %	62.9 %
Perte de viscosité (%)	3.2	3.7	4.0

Caractéristiques de la pâte après O_{1w} (comme décrit précédemment):

Blancheur : 41.1 % iso

Indice Kappa : 10.5

Viscosité : 915 dm³/kg

Etude à température de 90° C

Conditions opératoires :

Paa: 0.9 et 1.0 % APAd; 10 % consistance ; pH initial 5; 90° C ; 10 à 30 mn.

w : lavage à l'eau déionisée par dilution à 3 % de consistance puis concentration à 35-40 % de consistance correspondant à ~ 95 % d'efficacité.

Résultats :

Charg en APAd (%)	0.9	1.0
gain de Blancheur (% iso)	7.8	8.6
Indice Kappa	7.8	7.6
Viscosité (dm ³ /kg)	842	837
Délicatification (%)avant le second stade oxygène O ₂	62.1	63.8
Perte de viscosité (%)	6.6	7.1
Temps (mn)	10	30

Caractéristiques de la pâte après Olw :

5 Blancheur : 41.2 % iso
 Indice Kappa : 10.5
 Viscosité : 901 dm³/kg

10 Comme le montrent les résultats, l'application de
0.9 % d'APAd permet d'atteindre les mêmes gains de
blancheur, les mêmes taux de délicatification et la même
viscosité. De plus une telle charge en APAd permet
d'atteindre des temps de rétention inférieurs à 15 minutes.

Exemple 5 :

Effet de lavage entre les stades Paa et O₂

15 1. COMPARAISON DES SEQUENCES OlwPaawO₂ et
Olw(PaaO₂)w

Conditions opératoires :

Paa: 0.9 % APAd ; 10 % consistance ; pH initial 5 ;
90° C ; 10 mn.

20 O₂ : 2.0 % NaOH ; 0.5 % MgSO₄, 7H₂O ; 2.5 bars ; 10 %
consistance ; pH initial 11.5 à 12.1 ; 90° C ;
60 mn.

w : lavage à l'eau déionisée par dilution à 3 % de
consistance puis concentration à 35-40 % de
consistance correspondant à ~ 95 % d'efficacité.

25 Résultats :

	01w02w	01wPaaw02w	01w(Paa02)w
Blancheur (% iso)	45.2	54.8	54.4
Indice Kappa	8.2	5.3	5.4
Viscosité (dm ³ /kg)	826	805	778
Délignification (%)	61.0	74.8	74.3
Perte de viscosité (%)	8.3	10.6	13.6

Caractéristiques de la pâte après 01w :

Blancheur : 41.2 % iso

Indice Kappa : 10.5

5 Viscosité : 901 dm³/kg

La suppression du lavage intermédiaire entre les stades Paa et 02, permet d'atteindre les mêmes niveaux de blancheur et de délignification.

10 Exemple 6 :

Délignification d'une pâte kraft de résineux selon les séquences 01wQwPaaew02w 01w(Paad+02)w et 01w(Paae+02)w

1. Conditions opératoires :

15 Q : 0,2 % DTPA (en 100 %) ; 10 % consistance ; pH initial 6 ; 90° C ; 30 mn.

Paad+ : 0,9 % APAd ; 0,5 % Na₂H₂P₂O₇ ; 10 % consistance ; pH initial 8,0 ; 90°C ; 10 mn.

20 Paae+ : 0,9 % APae ; 0,5 % Na₂H₂P₂O₇ ; 10 % consistance ; pH initial 8,1 ; 90°C ; 10 mn.

Paae : 0,9 % APAe ; 10% consistance ; pH initial 5,4 ; 90°C ; 10 mn

02 : 2,5 % NaOH ; 0,5 % MgSO₄, 7H₂O ; 2,5 bar 02 ; 10 % consistance ; pH initial 11,5 à 12,0 ; 90°C ; 60 mn.

25 w : lavage à l'eau déionisée par dilution à 3 % de consistance puis reconcentration à 35-40 % de consistance correspondant à 95 % d'efficacité.

2. Résultats :

Les résultats sont donnés après le stade 02

Séquence	01w02w	01wQwPaaew02w	01w(Paad+02)w	01w(Paae+02)w
pH initial du stade Paa		5.4	8.0	8.1
pH initial du stade 02	12.0	11.9	11.5	11.5
Blancheur (% iso)	44.7	56.0	57.9	61.9
Indice Kappa	8.2	5.8	5.8	5.3
Viscosité (dm ³ /kg)	813	844	839	835
Délignification (%)*	61.0	72.4	72.4	74.8
Perte de viscosité (%)	7.8	4.3	4.9	5.3

5

* Délignification totale obtenue après la séquence 0x0 selon l'invention .

Caractéristiques initiales de la pâte :

10 Pâte kraft de résineux prédélignifié à l'oxygène provenant d'une cuisson Superbatch (indice Kappa après cuisson : 21)

Blancheur (% iso) : 40,6

Indice Kappa : 10,5

15 Viscosité (dm³/kg) : 882

Exemple 7 :

20 Délignification d'une pâte kraft de résineux selon la séquence 01w(Paad+02)w : effet du pH lors du stade Paa

1. Conditions opératoires :

Paad+ : 0,9 % APAd ; 0,5 % Na₂H₂P₂O₇ ; 10 % consistance; pH initial 5,3 et 8,0 ; 90°C ; 10 mn.

02 : 2,5 % NaOH ; 0,5 % MgSO₄, 7H₂O ; 2,5 bar 02 ; 10 % consistance ; pH initial 11,5 à 12,0 ; 90°C ; 60 mn.

w : lavage à l'eau déionisée par dilution à 3 % de consistance puis reconcentration à 35-40 % de consistance correspondant à 95 % d'efficacité.

10

2. Résultats :

Les résultats sont donnés après le stade 02

Séquence	01w02w	01w(Paad+02)w	01w(Paad+02)w
pH initial du stade Paa		5.3	8.0
pH initial du stade 02	12.0	11.5	11.6
Blancheur (% iso)	33.6	42.8	46.0
Indice Kappa	13.7	10.8	10.6
Viscosité (dm ³ /kg)	845	850	826
Délignification (%)*	63.0	70.8	71.4
Perte de viscosité (%)	9.3	8.8	11.4

* Délignification totale obtenue après la séquence 0x0

15

Caractéristiques initiales de la pâte après le stade

01w : :

Pâte kraft de résineux provenant d'une cuisson conventionnelle (indice Kappa après cuisson : 37), puis

20 prédélignifiée à l'oxygène (01w)

Blancheur (% iso) : 31,7

Indice Kappa : 18,5

Viscosité (dm³/kg) : 932

5

Exemple 8 :

Délignification d'une pâte kraft de résineux selon les séquences 01w Paad+02w et 01w(Paad+02)w : effet du lavage entre les stades Paa et 02.

10

1. Conditions opératoires :

Paad+ : 0,9 % APAd ; 0,5 % Na₂H₂P₂O₇ ; 10 % consistance; pH initial 8,0 ; 90°C ; 10 mn.

02 : 2,5 % NaOH ; 0,5 % MgSO₄ · 7H₂O ; 2,5 bar 02 ; 10 % consistance ; pH initial 11,5 à 12,0 ; 90°C ; 60 mn.

w : lavage à l'eau déionisée par dilution à 3 % de consistance puis reconcentration à 35-40 % de consistance correspondant à 95 % d'efficacité.

20

2. Résultats :

Les résultats sont donnés après le stade 02

Séquence	01w02w	01w Paad+02w	01w(Paad+02)w
pH initial du stade Paa		8.0	8.0
pH initial du stade 02	12.0	11.9	11.5
Blancheur (% iso)	44.7	57.7	57.9
Indice Kappa	8.2	5.6	5.8
Viscosité (dm ³ /kg)	813	823	839
Déligni-fication (%)*	61.0	73.3	72.4
Perte de viscosité (%)	7.8	6.7	4.9

* Délignification totale obtenue après la séquence 0x0 selon l'invention.

5

Caractéristiques initiales de la pâte après le stade

01w :

Pâte kraft de résineux provenant d'une cuisson
Superbatch (indice Kappa après cuisson : 21) puis
10 prédélignifiée à l'oxygène.

Blancheur (% iso) : 40,6

Indice Kappa : 10,5

Viscosité (dm³/kg) : 882

REVENDICATIONS

1. Procédé de délignification à l'oxygène d'une pâte à papier contenant de la cellulose, dans lequel on forme une
5 pâte à papier contenant de la cellulose, puis on injecte, au cours d'une seule ou de plusieurs étapes successives, de l'oxygène dans ladite pâte de manière à réduire le taux de lignine dans cette pâte avant l'étape de blanchiment de cette pâte, au moins une étape de prétraitement de la pâte
10 étant prévue avant l'une au moins des étapes d'injection de l'oxygène dans la pâte, caractérisé en ce que ladite étape de prétraitement consiste à traiter ladite pâte ou au moins une partie de celle-ci avec un peroxyacide, sans étape de chélation préalable, puis à procéder à l'injection
15 d'oxygène.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape de prétraitement est réalisée sur une pâte ayant subi au préalable un traitement de délignification à l'oxygène.

20 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le peroxyacide est soit de l'acide peracétique obtenu par distillation azéotropique, soit de l'acide peracétique à l'équilibre.

25 4. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la pâte n'est pas lavée après le prétraitement à l'acide peracétique et avant le traitement à l'oxygène.

30 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'acide peracétique utilisé consiste en de l'acide peracétique obtenu par distillation azéotropique, contenant de 5% en poids à 55% en poids d'acide peracétique.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'acide peracétique utilisé consiste en une solution équilibrée contenant de 10% à 40% en poids d'acide peracétique, et de 1% à 25% en poids de peroxyde d'hydrogène, l'acide peracétique ayant un rôle de prétraitement de la pâte avant le stade suivant de délignification à l'oxygène au cours duquel le peroxyde d'hydrogène a un effet de blanchiment sur la pâte.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le prétraitement au peroxyacide est effectué à un pH compris entre 5 et 9, de préférence entre 7 et 8,5.

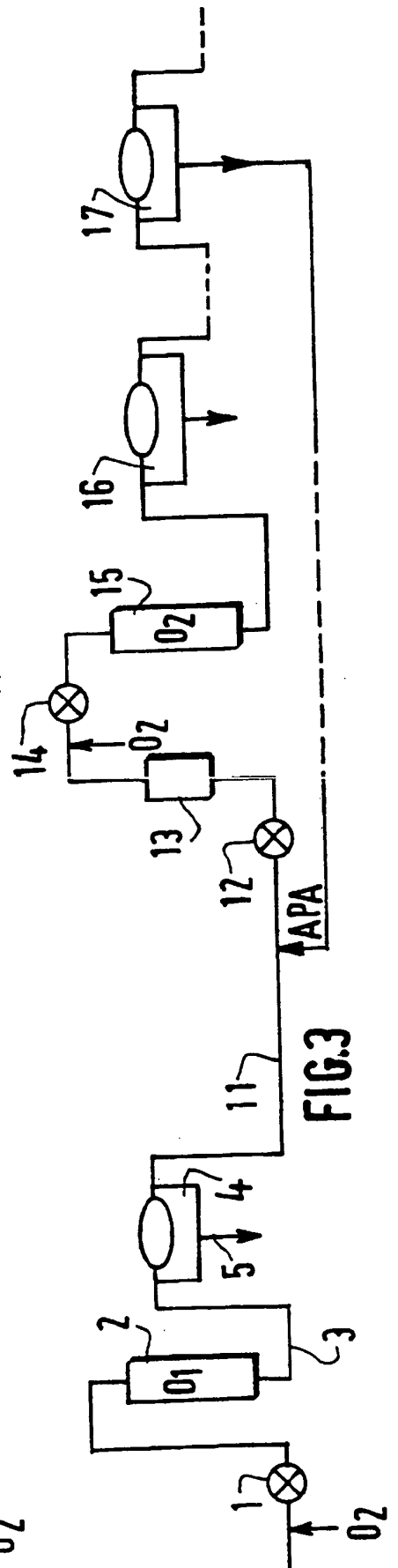
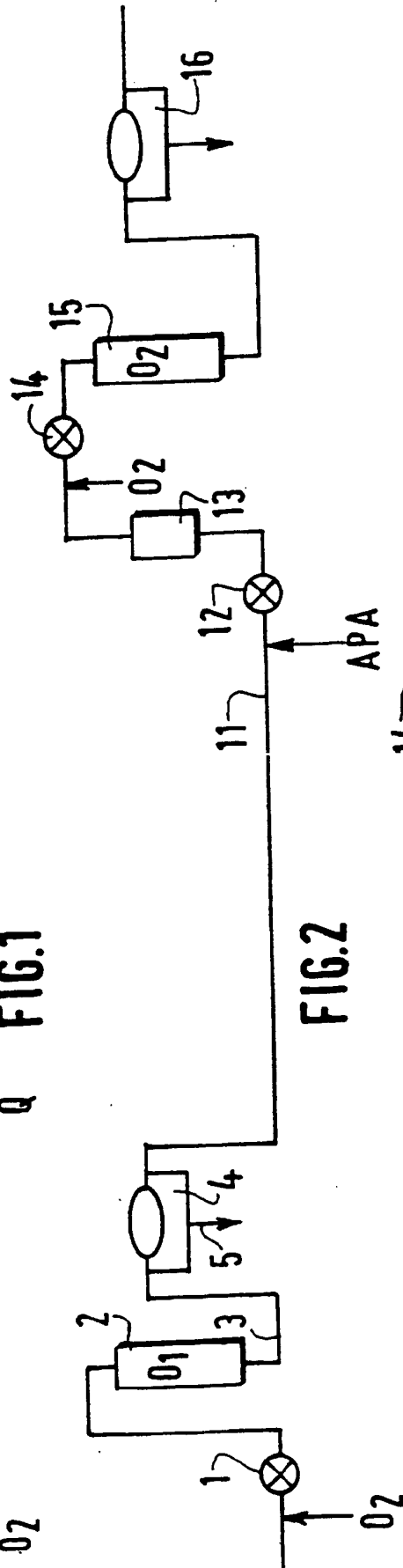
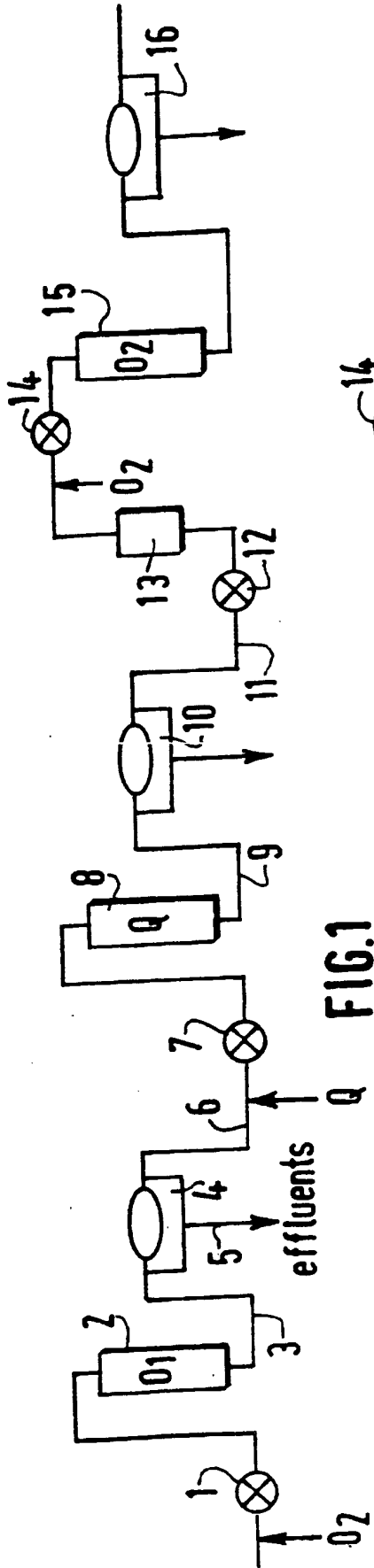
8. Procédé selon l'une des revendications 2 à 7, caractérisé en ce que la quantité d'acide peracétique est comprise entre 1 et 10 Kg environ par tonne de papier, exprimée en matière sèche.

9. Procédé selon des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la quantité de peroxyacide ajoutée est suffisante pour atteindre directement le pH nécessaire au prétraitement de la pâte par ledit peroxyacide.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel on utilise de l'acide peracétique, caractérisé en ce que l'on injecte ainsi dans la pâte au moins un agent ancillaire de protection de viscosité choisi parmi, de préférence, les acides minéraux du phosphore et leurs sels de métaux alcalins, ainsi que les sels de magnésium, séparément ou en mélanges.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'acide peracétique utilisé provient des effluents d'un stade situé en aval du stade d'injection du peroxyacide.

1/1



RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2747406

N° d'enregistrement
national

FA 529393

FR 9604627

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP 0 415 149 A (DEGUSSA) 6 Mars 1991 * le document en entier *	1,7,9
A	EP 0 578 305 A (SOLVAY INTEROX) 12 Janvier 1994 * page 4, ligne 46 - ligne 51 *	1-3,6,8, 10
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9610 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class F09, AN 96-096591 XP002021108 & SE 9 401 628 A (STORA KOPPARBERGS BERGSLAGS AB) , 11 Novembre 1995 * abrégé *	1-3
D,A	"Bleaching. A TAPPI Press anthology of published papers 1991-1992." 1993 , TAPPI PRESS , ATLANTA, US XP002021107 * page 38 - page 46 * & 1992 INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE PROCEEDING, BOSTON, SPRINGER, E.L. ET AL. : "Treatment of softwood kraft pulps with peroxymonosulfate prior to oxygen delignification."	1,7,9
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 8)
		D21C
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
13 Décembre 1996		Bernardo Noriega, F
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

1/1

